

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPUESTOS USANDO
COMO MATRIZ PLA REFORZADO CON CASCARILLA DE CACAO

Ingrid Tatiana Cárdenas Vargas
Angie Carolina Quicasaque Gil

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá
2018

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPUESTOS USANDO
COMO MATRIZ PLA REFORZADO CON CASCARILLA DE CACAO

Ingrid Tatiana Cárdenas Vargas
Angie Carolina Quicasaque Gil

Tesis de grado para optar por el título de
Ingeniería Química

Directora:
Laura Rosa Conde Rivera

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá D.C.
2018

Nota De aceptación

Firma del jurado.

Bogotá D.C; 3 de diciembre de 2018

Agradecemos a Dios por ser nuestro guía y acompañarnos en el transcurso de nuestra vida, por ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y debilidad. Por brindarnos sabiduría y paciencia para culminar con éxito nuestros proyectos. A nuestros padres por ser los principales promotores de nuestros sueños y metas, por confiar y creer en nuestras expectativas, por los consejos, valores y principios inculcados; por su apoyo y motivación ya que fue de gran importancia para continuar y lograr nuestro gran anhelo, ser profesionales. A nuestra directora de tesis Laura Rosa Conde Rivera, quien con sus conocimientos y experiencia nos orientó en todo el proceso y estudio de este proyecto; además por todo su esfuerzo, dedicación y paciencia.

A la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, por el préstamo de laboratorios, equipos y el suministro de los recursos necesarios para llevar a cabo parte experimental del proyecto. Al personal de laboratorio por su apoyo, orientación y conocimientos brindados. Finalmente, a nuestros amigos y compañeros por su paciencia, apoyo, colaboración, consejo y motivación en momentos de dificultad en el transcurso de la carrera.

CONTENIDO

1.	RESUMEN	9
2.	ABSTRACT	10
3.	INTRODUCCIÓN.....	11
4.	METODOLOGÍA.....	15
4.1.	Adquisición de la cascarilla de cacao	15
4.2.	Modificación del tamaño de partícula.....	15
4.3.	Modificación de la química superficial de la cascarilla de cacao	15
4.4.	Acondicionamiento de la cascarilla de cacao.....	15
4.5.	Obtención de los materiales compuestos	16
4.6.	Caracterización de los materiales compuestos.....	17
4.6.1.	Espectroscopía infrarroja	17
4.6.2.	Ensayo de tracción	17
4.6.3.	Absorción de agua.....	20
4.6.4.	Biodegradabilidad	20
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1.	FTIR	21
5.2.	Propiedades mecánicas	24
5.2.1.	Tracción	24
5.3.	Absorción de agua.....	28
5.4.	Biodegradabilidad.....	29
6.	CONCLUSIONES.....	32
7.	RECOMENDACIONES.....	34
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	35

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.Muestras obtenidas de acuerdo con el diseño experimental	166
Tabla 2.Designación de grupos funcionales	211

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Reacción de los grupos hidroxilos de material lignocelulósico por tratamiento con anhídrido acético.....	144
Figura 2. Dimensiones probeta.....	188
Figura 3.Curva esfuerzo (Mpa) – deformación (%).....	188
Figura 4.Espectrometría infrarroja de la cascarilla del cacao.	211
Figura 5.Resistencia a la tracción de los materiales compuestos.....	244
Figura 6.Módulo de Young de los materiales compuestos	266
Figura 7.Porcentaje de aumento de peso de los materiales compuestos.....	28
Figura 8.Porcentaje de CO ₂ producido en las muestras compuestas	30

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1.Analisis Anova	38
Anexo 2.Equipo de extrusión	39

1. RESUMEN

El ácido poli láctico (PLA) es un biopolímero degradable de gran interés dado que puede sustituir polímeros sintéticos en aplicaciones diversas; éste puede combinarse con residuos lignocelulósicos que se emplean como relleno, disminuyendo el costo del material compuesto; sin embargo, el carácter hidrofóbico del PLA hace que tenga poca interacción con grupos hidrofílicos del residuo, afectando las propiedades mecánicas del material compuesto. En el presente estudio se evalúa el efecto de: la modificación química superficial de cascarilla de cacao mediante esterificación con anhídrido acético, el tamaño de partícula (tres tamaños) y la proporción de cascarilla de cacao (10% y 30%) utilizada como material de relleno, sobre la resistencia a la tracción, módulo de Young, absorción de agua y biodegradabilidad de materiales compuestos obtenidos a partir de PLA. Tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young de los materiales compuestos fueron inferiores a los del PLA; la mayor resistencia a la tracción se obtuvo al emplear cascarilla modificada, a la menor proporción estudiada y al mayor tamaño de partícula con un valor de 32,609 Mpa; en cuanto al módulo de Young, el mayor valor fue de 1452,177 Mpa y se presentó a la menor proporción de cascarilla de cacao sin modificar con el menor tamaño de partícula. En la prueba de absorción de agua los materiales compuestos presentaron valores de aumento de peso superiores a los de PLA, siendo más cercano al del biopolímero puro el del material compuesto con cascarilla de cacao modificada, con menor proporción de cascarilla y tamaño de partícula intermedio con un valor de 0,48 %. Por otro lado, la muestra que mayor tasa de biodegradabilidad obtuvo fue la de material modificado con menor tamaño de partícula y menor proporción de cascarilla con un valor del 4,0% de CO₂ producido.

PALABRAS CLAVES

Materiales compuestos, PLA, Cascarilla de cacao, esterificación con anhídrido acético, propiedades mecánicas, biodegradabilidad.

2. ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is a degradable biopolymer of great interest since it can substitute synthetic polymers in diverse applications, it can be combined with lignocellulosic residues used as fillers, reducing the cost of the composite material; however, the hydrophobic character of the PLA difficult the interaction with hydrophilic groups of the waste, affecting the mechanical properties of the composite material. In the present study the effect of: the chemical modification of cocoa husk by esterification with acetic anhydride, the particle size (three sizes) and the proportion of cocoa husk (10% and 30%) used as filling material, on the tensile strength, Young's modulus, water absorption and biodegradability of composite materials obtained from PLA was evaluated. The tensile strength and the Young's modulus of the composite materials were lower than those of the PLA; both the tensile strength and the Young's modulus of the composite materials were lower than those of the PLA; the highest tensile strength was obtained by using modified scale, at the lowest proportion studied and the largest particle size with a value of 32.609 Mpa; in terms of Young's module, the highest value was 1452,177 Mpa and it was presented at the lowest proportion of unmodified cocoa husk with the smallest particle size, In the water absorption test, the composite materials showed values of weight gain higher than those of PLA, being closer to that of the pure biopolymer that of the composite material with modified cocoa husk, with a lower proportion of husk and intermediate particle size with a value of 0.48. On the other hand, the sample with the highest biodegradability rate was that of modified material with a smaller particle size and a lower proportion of scale with a value of 4.0% of CO₂ produced.

KEY WORDS

Composite materials, PLA, Cocoa husk, esterification with acetic anhydride, mechanical properties, biodegradability.

3. INTRODUCCIÓN

Los empaques para alimentos han sufrido cambios a través del tiempo, debido a que los alimentos orgánicos no tienden a ser muy perecederos, por tanto, se han implementado soluciones de empaque (Martinez, 2017). En un comienzo las industrias usaban el cartón, metal y vidrio, pero tenían el inconveniente de no ser muy antisépticos, además de no preservar por suficiente tiempo el alimento para su consumo final, por lo que la tasa de pérdida de alimentos era bastante alta (Brody, Strupinsky, & Kline, 2001). A partir del siglo XX surgieron los empaques a base de polímeros como el polipropileno, polietileno y alcohol vinílico, éstos permiten que los alimentos tengan una mayor vida útil, es decir, que mantenga su calidad (Robertson, 2009). Por otro lado, evitan que el alimento se contamine o deteriore fácilmente hasta que llegue al consumidor final, por lo tanto, implican un corto tiempo en poder del consumidor, por lo cual son altamente cuestionados en la actualidad debido a la gran cantidad de desechos generados (J. G. Gómez, 2016).

En Colombia el consumo de plásticos por habitante es de 28 kg/año, de los cuales predomina el PEAD (Polietileno de alta densidad), seguido por el PEBD (Polietileno de baja densidad) y PET (Polietileno tereftalato) (Sarria & Gallo, 2016); esta cifra es baja en comparación a otros países de América como Argentina con 48 kg/año (Acoplásticos, 2017), además de los países industrializados como Estados Unidos y la unión Europea con más de 300 kg/año (Valle, 2017).

En la elaboración de estos materiales se utilizan polímeros sintéticos que provienen de fuentes fósiles, generando un impacto negativo para el medio ambiente ya que tardan cientos de años en descomponerse, además de que sus componentes producen un alto nivel de toxicidad (Cáceres, 2016). Un claro ejemplo de esta contaminación al ambiente son los llamados microplásticos que se definen como partículas de tamaño micro provenientes de polímeros sintéticos que se encuentran flotando en el océano y actualmente se consideran uno de las más grandes problemáticas ambientales a nivel global, debido a que en su composición se encuentran contaminantes tóxicos los cuales pueden ser consumidos por lo organismos marinos generando daños en el tracto digestivo y una falsa saciedad, que provoca que el animal deje de alimentarse (Opitz, 2017).

Debido a estas cifras, actualmente existe una creciente tendencia en la industria de innovar en el campo de los empaques, una solución que se ha planteado es el uso de empaques biodegradables, que provienen de una fuente renovable o son producidos por microorganismos; éstos se degradan en menor tiempo, además sus componentes no son contaminantes para el medio ambiente (Devis & Gallur, 2013).

En el año 2015 los biopolímeros presentaron una demanda mundial de 300 millones de toneladas, de los cuales 40% fueron usados para la elaboración de empaques. Los envases biodegradables presentan un gran atractivo para las industrias de

alimentos, debido a su menor impacto ambiental y a que muchas materias primas se pueden obtener a partir de residuos agroindustriales (Acoplasticos, 2017).

El monómero ácido láctico se obtiene a través de la fermentación microbiana a partir de un amplio número de azúcares como glucosa, lactosa, almidón y celulosa, sustrato que consumen las bacterias lácticas y metabolizan para finalmente obtener el ácido láctico (Oksman, Skrifvars, & Selin, 2003), posteriormente éste es polimerizado adquiriendo un biopolímero llamado ácido poliláctico (Devis & Gallur, 2013), que presenta alta transparencia y brillo, barrera a olores, agua y oxígeno, por esto es viable en aplicaciones de empaque de alimentos. La producción de PLA a nivel mundial es de 140,000 ton/año en un precio entre 2.1-5.0 USD/kg. Este polímero se ha convertido en uno de los plásticos biodegradables más populares disponibles en los mercados (Tejada, 2015).

Actualmente se está investigando acerca del uso de residuos lignocelulósicos los cuales provienen de diferentes tipos de industrias: agricultura, silvicultura y desechos cotidianos, que representan la biomasa total a nivel mundial (Kumar, Sompal, & Singh, 2008); gracias a sus características prometen un relleno que complementa adecuadamente una matriz biodegradable ya que pueden mejorar las propiedades físico-mecánicas de biopolímeros debido a su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (Gutierrez & Del Rio, 2010), disminuir el precio del material, considerando que el PLA puro es costoso, y mejorar la biodegradabilidad (Serna, Rodriguez, & Albán, 2003).

Algunos residuos lignocelulósicos se han evaluado como refuerzo en matrices poliméricas. Manshor y colaboradores (2014) evaluaron el efecto de la piel de Durian como material de refuerzo para el ácido poliláctico (PLA), con un tratamiento previo usando hidróxido de sodio al 4%. Al evaluar las propiedades mecánicas mediante el ensayo de flexión, el cual demostró que los materiales compuestos tienen una mayor resistencia respecto al PLA puro. Tserki y colaboradores (2006) evaluaron las propiedades mecánicas del Bionolle 3020 usando diferentes materiales lignocelulósicos de refuerzo como harinas de Picea, cáscara de olivo y papel, obteniendo una menor resistencia a la tracción respecto al polímero al agregar el material de refuerzo; sin embargo, al tratar el material de relleno mediante acetilación o propionilado, y agregando un compatibilizante, se alcanza una mayor resistencia a la tracción en comparación al polímero puro. Fiore y colaboradores (2014) usaron caña de Arundo donax como relleno natural de la matriz polimérica (PLA), encontrando disminución de la resistencia a la tracción al agregar el residuo lignocelulósico.

Colombia se ha destacado como productor de cacao posicionándose en el tercer lugar de América latina; además, es el octavo producto agrícola más comercializado en el país con 450 kg/año de grano de cacao por cada hectárea cultivada (Fedecacao, 2010); de otro lado la producción ha venido en aumento pasando de 33480 toneladas por año en 2007 a 60535 en 2017 teniendo un crecimiento del 80

% (Fedecacao, 2018), gracias en parte a políticas de sustitución de cultivos ilícitos y a su alta demanda a nivel nacional e internacional; además, este cultivo favorece la economía nacional, ya que al producir un kilo de cacao se obtiene una utilidad aproximada del 50 % (Sierra, 2016).

En la cadena productiva del cacao quedan una serie de residuos lignocelulósicos que tienen aplicaciones como pienso para animales, fabricación de jabones y obtención de pigmentos (Cresente, Acosta, Guevara, & Estaba, 2000), sin embargo pueden ser aprovechados para obtener productos de mayor valor agregado (F. Castillo, 2010). Uno de ellos es la cascarilla de cacao, que corresponde a cerca del 12% de la masa del fruto seco; este residuo se caracteriza por su aroma y sabor, presenta además un alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de 17,39%, 6,38% y 32,40% respectivamente (Baena & García, 2012); constituyéndose en un potencial material de relleno para la obtención de materiales compuestos biodegradables, al poseer gran cantidad de fibra en su composición (Gerrero, Trejo, Moreno, Lira, & Pascual, 2016).

En la elaboración de materiales compuestos se han evaluado dos variables principales como son el tamaño de partícula y la proporción de residuo lignocelulósico incorporado a la matriz polimérica. El tamaño de partícula es importante porque al reducirlo se incrementa el área superficial del sólido utilizado como material de relleno, aumentando así los puntos de contacto entre la matriz polimérica y el sólido (Fiore et al., 2014). De otro lado, la proporción de sólido incorporado puede afectar las propiedades mecánicas y térmicas del material, de manera tal que un contenido excesivo del residuo lignocelulósico puede por ejemplo aumentar la fragilidad del material compuesto (Fiore et al., 2014).

Aunque los residuos lignocelulósicos presentan ventajas en su utilización, también implican algunos retos, debido a problemas en la adhesión superficial entre los dos componentes (A. Castillo, 2012). Por lo tanto, se ha estudiado la factibilidad de realizar su modificación química para mejorar la afinidad con el polímero. Uno de los métodos para realizar una adecuada modificación superficial es el tratamiento mediante la esterificación o acetilación, la cual consiste en que los grupos hidroxilo de la lignina y la hemicelulosa, los cuales son los más asequibles de la pared celular al ser de estructura amorfa, son sustituidos por grupos acetilos mediante la adición del anhídrido acético, aumentando la hidrofobicidad del residuo, tornándolo más compatible con la matriz polimérica (Tserki, Matzinos, Kokkou, & Panayiotou, 2005).

Figura 1. Reacción de los grupos hidroxilos de material lignocelulósico por tratamiento con anhídrido acético.



(Sepúlveda, 2014).

Los residuos lignocelulósicos pueden tener altos contenidos de grasa, como es el caso de la cascarilla de cacao que posee un 46.3% de grasa (Baena, 2012); que se convierte en un impedimento para una buena adhesión interfacial entre el residuo y la matriz polimérica (Tserki et al., 2005); por lo tanto, algunos autores realizan extracción con solvente luego de la modificación química, para eliminar tanto grasa como agente químico en exceso (Tserki et al., 2006).

En la literatura actual no se ha evaluado el uso de cascarilla de cacao como relleno para la obtención de materiales compuestos empleando PLA como matriz polimérica; el presente trabajo pretende evaluar el efecto de la modificación química mediante esterificación del residuo lignocelulósico con anhídrido acético, tamaño de partícula y proporción de cascarilla de cacao sobre algunas propiedades mecánicas, absorción de agua y biodegradabilidad de los materiales compuestos obtenidos mediante incorporación de cascarilla de cacao a PLA. Los resultados de este trabajo pueden servir como base para proponer el aprovechamiento de la cascarilla de cacao en nuevas aplicaciones, así como nuevas metodologías para la obtención de materiales compuestos en los que se utilice cascarilla de cacao como relleno.

4. METODOLOGÍA

4.1. Adquisición de la cascarilla de cacao

Se adquirió cascarilla de cacao en la Fábrica de chocolates Triunfo S.A.. Con el fin de eliminar impurezas en la muestra se hicieron lavados de la cascarilla con agua desionizada, hasta obtener un contenido de carbono orgánico total de 20 ppm en el agua de lavado (A.F.Koutsomitopoulou et al., 2014); éste se determinó utilizando un analizador Atago 65th anniversary. Posterior a ello, se realizó el secado a 45°C en una mufla, hasta peso constante (V. Tserki et al., 2006).

4.2. Modificación del tamaño de partícula

Se realizó la molienda del material con un molino de palas y luego de ello el tamizado tomando como referencia la norma ASTM E - 11, para lograr muestras con tres tamaños de partícula, a saber:

Tamaño 1: pasante malla 100 (abertura 150 μm), retenido malla 230 (abertura 63 μm).

Tamaño 2: pasante malla 60 (abertura 250 μm), retenido malla 100 (abertura 150 μm).

Tamaño 3: pasante malla 45 (abertura 355 μm), retenido malla 60 (abertura 250 μm).

4.3. Modificación de la química superficial de la cascarilla de cacao

Para realizar la esterificación, se emplearon 2,5 ml de anhídrido acético por cada gramo de cascarilla de cacao, garantizando que el anhídrido cubriera totalmente al sólido; el sistema se calentó en un horno a 120°C durante 2 horas y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 horas en un desecador (V. Tserki et al., 2005).

4.4. Acondicionamiento de la cascarilla de cacao

Para realizar el desengrase de la cascarilla de cacao y eliminar todo el anhídrido acético sin reaccionar, se puso en contacto el sólido modificado con acetona (2 ml de acetona por cada gramo de sólido), durante 5 horas a temperatura ambiente en un extractor soxhlet (V.Tserki et al., 2006). Se realizaron extracciones sucesivas hasta obtener un extracto transparente.

La acetona remanente de cada proceso de extracción se sometió a destilación para poder recuperarla; posteriormente se eliminó el anhídrido sin reaccionar y se recuperó acetona mediante un montaje de destilación simple, manteniendo

controlada la temperatura de ebullición de la acetona con un valor 56°C (V.Tserki et al., 2005).

4.5. Obtención de los materiales compuestos

Para obtener los materiales compuestos se siguió un diseño experimental, empleando tres factores: tamaño de partícula de la cascarilla, proporción de cascarilla y modificación de la cascarilla. En el primer factor se emplearon 3 niveles (tamaños 1, 2 y 3), en el segundo factor se emplearon 2 niveles (10% y 30% de cascarilla) y en el tercer factor 2 niveles (con modificación o sin modificación). La Tabla 1 resume el diseño experimental utilizado:

Tabla 1. Muestras obtenidas de acuerdo con el diseño experimental

Muestra	Modificación superficial	Tamaño de partícula (µm)	Proporción (%Cascarilla)	Denominación
1	Si	63-150	10	M-T1-10
2	Si	63-150	30	M-T1-30
3	Si	150-250	10	M-T2-10
4	Si	150-250	30	M-T2-30
5	Si	250-355	10	M-T3-10
6	Si	250-355	30	M-T3-30
7	No	63-150	10	S-T1-10
8	No	63-150	30	S-T1-30
9	No	150-250	10	S-T2-10
10	No	150-250	30	S-T2-30
11	No	250-355	10	S-T3-10
12	No	250-355	30	S-T3-30
13		PLA 100%		P-100

Para poder elaborar los materiales compuestos fue necesario diseñar y contratar la fabricación de una extrusora de laboratorio, con las siguientes características: tornillo de 28 mm de diámetro adaptable a un torno, relación L/D de 6,5, zona de calentamiento con control de temperatura. El Anexo 1, muestra la extrusora elaborada con las características mencionadas anteriormente.

Se realizó la mezcla de cascarilla de cacao y PLA, a temperatura ambiente, según la proporción correspondiente a la muestra (V.Tserki et al., 2006). Luego, se realizó

la extrusión de la mezcla en una la extrusora descrita, a temperatura a 220 ° C y velocidad de avance de la alimentación de 0,23 kg/h proporcionada por torno (TECHTRON SLC61200).

Para lograr las dimensiones establecidas en la norma, se hicieron moldes en madera, pero éstos no permitieron lograr el espesor requerido, por lo tanto, se realizó un proceso de mecanizado de las probetas con ayuda de una fresadora mixta (IMAT MILL ZX6350ZA). Este proceso consistió en disminuir en tamaño por ambas caras de las probetas hasta obtener un espesor de 7 mm, además de dar la forma curva con ayuda de una pulidora esmerilada.

4.6. Caracterización de los materiales compuestos

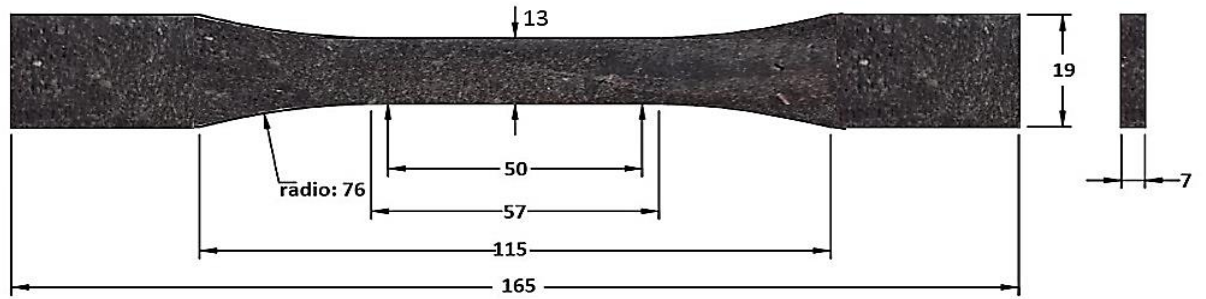
4.6.1. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se empleó para identificar los grupos funcionales e interacciones de los componentes de la muestra de cascarilla (con tratamiento y sin tratamiento). Para ello, se limpiaron y luego se escanearon a una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos en el rango de 4000-400 cm^{-1} , mediante un espectrómetro Agilent Technologies, Cary 630 FTIR; que posee un diamante ATR de rebote diseñado para optimizar el rendimiento de energía y obtener un espectro de alta calidad. (V. Tserki et al., 2006). Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

4.6.2. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se realizó en una máquina Universal de ensayos Jinan Testing Equipment IE corporation. Tomando como base la norma ASTM D638, se dispuso una probeta con las dimensiones indicadas en la figura 2, haciendo coincidir su extremos en la mordazas con un rango de 0 a 7 mm, se sujetó de tal manera que la parte más ancha quedara totalmente sujeta en las mordazas mediante el cierre de éstas y finalmente se sometió a un esfuerzo en ambos extremos para propiciar su elongación, a una velocidad de 5 mm/min y una carga de 0,05 kN/s; a lo largo del ensayo, la máquina registra datos de esfuerzo en función de la deformación. Las muestras se prepararon a temperatura ambiente y se analizaron por triplicado (V. Tserki et al., 2006).

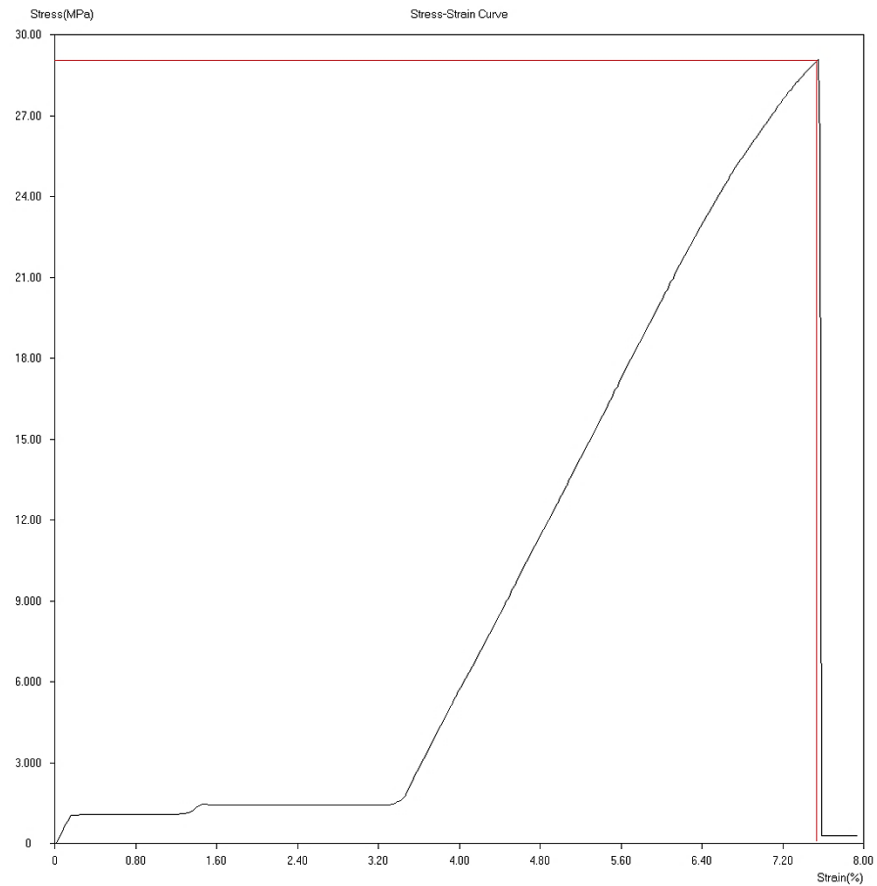
Figura 2. Dimensiones probeta



(Icontec, 2007) .

Al realizar el ensayo de tracción se obtiene una gráfica de esfuerzo (Mpa) vs deformación (%), semejante a la que se presenta en la Figura 1.

Figura 3. Curva esfuerzo (Mpa) – deformación (%)



A partir de ésta se obtienen el esfuerzo máximo que corresponden al mayor valor que alcanza la curva en el eje vertical y la deformación máxima, que corresponde al mayor valor alcanzado en el eje horizontal, es decir, se trata de los valores en los que la probeta se quiebra.

Para corroborar estos datos se realizó el análisis teórico mediante los datos de fuerza, longitud inicial y final de la muestra que brinda el software de la máquina universal de ensayos.

Para obtener la deformación unitaria (e) se utilizan las ecuaciones (1) y (2):

$$\delta = L_f - L_o \quad (1)$$

$$e = \frac{\delta}{L_o} \quad (2)$$

Donde:

δ [m]: Cambio de longitud

L_o [m]: Longitud inicial probeta

L_f [m]: Longitud final probeta

e : deformación unitaria

A continuación, se halla el Módulo de elasticidad (E) también conocido como módulo de Young:

$$E = \frac{F}{e * S_o} \quad (3)$$

F [kN]: Fuerza aplicada

S_o [m²]: Área superficial probeta

Para obtener el esfuerzo máximo (σ) se sigue la fórmula:

$$\sigma = E * e \quad (4)$$

Debido a que se realizaron pruebas con más de 6 muestras aproximadamente, se realizó el método estadístico puntuación Z, el cual permite analizar un valor individual respecto a la media, para identificar y descartar valores atípicos atípicos (Vargas, 1995).

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (5)$$

X: Valor a transformar

μ : Media de la distribución original

σ : Desviación estándar de la distribución original

Si se obtiene un valor de Z mayor a 1,5 y menor a -1,5, se considera que es un valor atípico por tanto se procede a descartarlo.

4.6.3. Absorción de agua

La absorción de agua se llevó a cabo tomando como referencia el método ASTM D570-98. Se cortaron las muestras con láser obteniendo especímenes de 12 mm de largo por 12 mm de ancho. Inicialmente se llevaron las muestras a 45 °C durante 24 horas con el fin de eliminar toda la cantidad de agua de las muestras, luego se pesaron las muestras en una balanza electrónica marca Radwag y posteriormente se remojaron en agua destilada en una proporción de 1:10(p/p). Posteriormente fueron llevadas a un horno a 23°C durante 24 horas y transcurrido este tiempo la muestra se secó con papel secante y se pesó para determinar la absorción de agua. La diferencia de peso sirvió para estimar la solubilidad en agua y la suma de la cantidad de agua absorbida al final de la prueba con el peso del material ayuda a hacer la estimación de absorción de agua.

Al realiza la prueba de absorción de obtuvieron los siguientes datos:

Ps [g] – Peso seco de la muestra

Ph [g] – Peso de la muestra después de haber sido sumergida en agua

Para hallar el aumento de peso de la muestra, se utilizó formula (6):

$$\%Aumento\ de\ peso = \frac{Ph - Ps}{Ps} * 100 \quad (6)$$

4.6.4. Biodegradabilidad

La biodegradabilidad de las probetas se realizó empleando un analizador de gases (PBI Dansensor) con el fin de determinar los niveles de oxígeno consumido y de CO2 producido. Para ello, se tomó como referencia la norma D5338-98 (ASTM, 2003) donde se usa compostaje aeróbico y controlado con un pH de 7.3, una temperatura de 25°C y un contenido de humedad del suelo de 37% en peso. Inicialmente se tamizó el compost a un tamaño de partícula menor de 10 mm (pasa tamiz $\frac{3}{8}$ y se retiene en tamiz $\frac{1}{4}$) y se removieron los materiales inertes. La prueba se realizó durante 45 días con una serie de 12 vasos de compostaje por cada

muestra (uno con la sustancia de prueba (dimensiones de 1x1 cm), un blanco, un control positivo (celulosa) y uno negativo (polietileno), todo en tres réplicas). Inicialmente se pesaron en una balanza las muestras con el objetivo de conocer el peso inicial y posteriormente se añadió a cada frasco 6 g de compost por cada gramo de muestra. Las primeras 72 horas de prueba se monitoreó la composición del gas 3 veces al día (cada 6 horas), después cada 24 horas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. FTIR

La Figura 4 presenta los espectros infrarrojos de la cascarilla original, modificada con anhídrido acético, y luego de la extracción con acetona del anhídrido en exceso. Se aprecia que las diferentes muestras tienen bandas similares, indicando la presencia de grupos funcionales semejantes en todas ellas; el número de onda de las bandas principales se señala en la gráfica mediante líneas punteadas verticales.

Figura 4. Espectrometría infrarroja de la cascarilla del cacao.

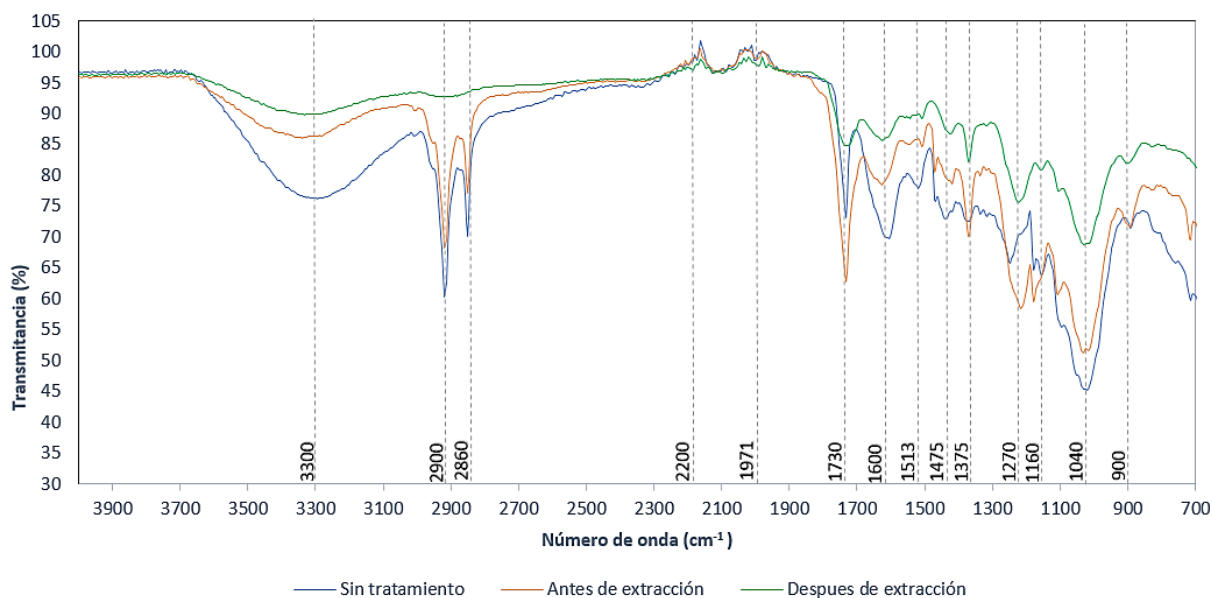


Tabla 2. Designación de grupos funcionales

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Interpretación	Referencia
3100 - 3500	Tensión –OH	se atribuye a la vibración de alargamiento del enlace de hidrógeno del grupo	(Rivas, Zamudio, & Bello, 2009)

		funcional O-H, debido a la introducción de los grupos acetilo	
2900 - 2860	Estiramiento C-H (-CH ₃ y -CH ₂ -)	Estiramiento C-H en grupos fenólicos presentes en la lignina	(Hincapie, Soto, & López, 2016)
1730	Estiramiento C=O	Corresponden a la vibración y flexión de los grupos carbonilo (-C=O) De los enlaces ésteres de los grupos carboxilo presentes en la lignina además de Estiramiento C=O en grupos acetilo de la hemicelulosa	(Hincapie et al., 2016)
1600 - 1650	Flexión H - O - H	se basa en el alargamiento de los enlaces de hidrógeno y la flexión del OH debido a la introducción de los grupos acetilo en la celulosa	(Rivas et al., 2009)
1513	Tensión C=C	Estiramiento del esqueleto aromático en lignina	(Hincapie et al., 2016)
1475	Deformación C - H	Vibraciones esqueléticas aromáticas presentes en la lignina y deformaciones en la celulosa	(Tserki et al., 2005)
1375	Deformación C - H	Debido a la acetilación al observar que la banda 1375 se vuelve más intensa que la de 1460	(Rojo, 2011)
1260 - 1300	Tensión C - O	Estiramiento de los grupos acetilo de la lignina y celulosa	(Rivas et al., 2009)
1160	vibración asimétrica C-O-C	característico de los carbohidratos de la celulosa y hemicelulosa	(N. A. Gómez, 2015)
1040	Tensión C-O	Estiramiento en celulosa, hemicelulosa y lignina	(Tserki et al., 2005)
900	Flexión C-H	característicos del anillo β-piranosico de la celulosa	(N. A. Gómez, 2015)

En el intervalo 1260 – 1300 cm⁻¹ indica tensión de los grupos C-O correspondientes a los grupos acetilo de la lignina y celulosa, se observa que hay un corrimiento de

la muestra sin tratamiento en comparación a la muestras modificadas, sin embargo según estudios realizados en este rango los grupos funcionales son los mismos y por lo tanto este corrimiento se puede atribuir a la modificación, al igual que el incremento que se observa en la intensidad de la banda, debido a que al realizar la adición del anhídrido acético aumentan los grupos acetilo en la lignina y celulosa (Rivas et al., 2009).

En la banda con número de onda 1375 cm^{-1} se presenta deformación del grupo C-H (Rojo, 2011); como se observa, al realizar la acetilación hay un aumento en la intensidad de esta banda en la muestra tratada con anhídrido acético, antes de la extracción; sin embargo, al realizar el proceso de extracción con acetona, disminuye su intensidad. Esto se puede atribuir a que cuando se realiza el tratamiento químico la celulosa se encuentra en proceso de deformación para luego en la extracción solo encontrarse unida a los grupos acetilo proporcionados por el anhídrido acético.

La banda a número de onda de 1513 cm^{-1} se relaciona con la tensión del enlace C=C asociado a anillos aromáticos (Tserki et al., 2005) . Como se observa, la intensidad de esta banda disminuye en la medida en que se hace un mayor número de pasos de tratamiento de la muestra, de manera que presentan la intensidad máxima en la muestra de cascarilla original, tienen una intensidad intermedia en la muestra que ha sido tratada con anhídrido y presentan la intensidad más baja en la cascarilla tratada y luego sometida a extracción con acetona; esto puede indicar una posible extracción de la lignina o funciones aromáticas presentes en la cascarilla con los dos agentes químicos empleados, hecho que ha sido reportado por otros autores (Yufang, Yongde, Tao, Quiang, & Peng, 2016).

En la banda de 1730 cm^{-1} se observa flexión de grupos acetilo (N. A. Gómez, 2015), la intensidad en esta banda aumenta al realizar el proceso de acetilación. esto puede deberse a que la adición del anhídrido acético incrementa los grupos carboxilo presentes en la lignina y los grupos acetilo de la hemicelulosa (Hincapie et al., 2016).

En el intervalo de $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$, se observa la tensión de los grupos -OH presentes en el residuo lignocelulósico (Yufang et al., 2016), su intensidad es mayor en la muestra sin tratamiento, indicando el carácter hidrofílico de la cascarilla original; como se esperaba, esta banda disminuye luego de la reacción con el anhídrido, indicando la ocurrencia de reacciones de esterificación entre los OH superficiales y esta molécula. Este resultado es similar al que reporta (Byoung-Ho lee, et al.) en donde al realizar la modificación superficial a fibras de Kenaf los grupos hidroxilo de éstas disminuyen (Lee, Kim, Lee, & Kim, 2009). Además al tener una estructura más hidrofóbica indica que la matriz polimérica tendrá más afinidad con el residuo lignocelulósico (Mwaikambo, Martuscelli, & Avella, 2000)

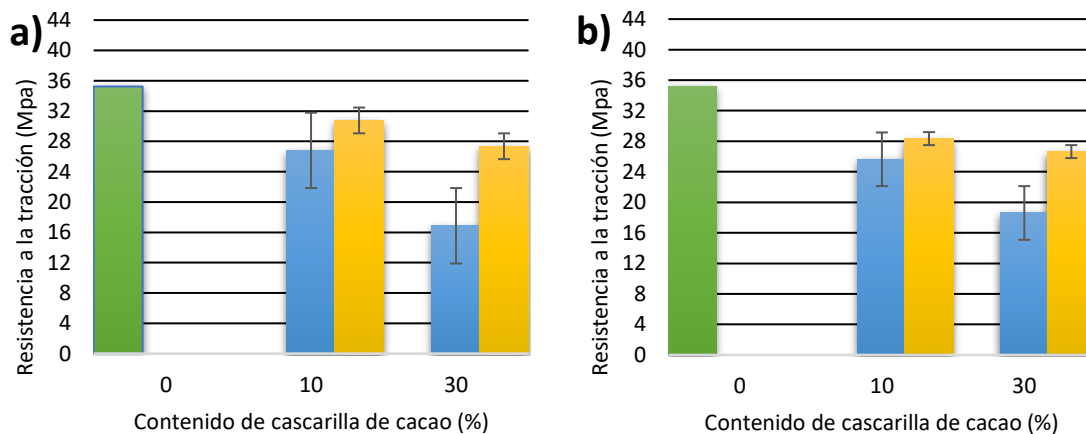
5.2. Propiedades mecánicas

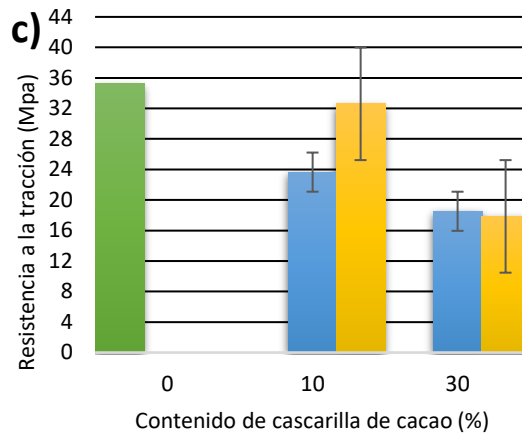
Con el fin de identificar si los valores obtenidos de resistencia a la tracción y módulo de Young presentan diferencias significativas, se realizó un análisis Anova con un nivel de confianza del 95%, obteniendo que para el módulo de Young la mayoría de las muestras son similares y por lo tanto no existen diferencias significativas a excepción de la muestra modificada/sin modificar, de proporción de 30% y menor tamaño de partícula; en cambio en la prueba de tracción, si bien la mayoría de las muestras presentan diferencias significativas (valores $P < 0,05$, ver Anexo 1), las obtenidas con 30 % de cascarilla de mayor tamaño de partícula, modificada/sin modificar, no presentan diferencias significativas entre sí, señalando que para estas muestras, la modificación química no presenta un efecto significativo.

Con el fin de evaluar el efecto que tiene la cascarilla de cacao en la matriz polimérica, como material de relleno, se evaluaron la resistencia a la tracción y el módulo de tracción del material compuesto, se evidenció que la adición de material lignocelulósico genera una disminución en sus propiedades mecánicas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada propiedad.

5.2.1. Tracción

Figura 5. Resistencia a la tracción de los materiales compuestos





■ PLA ■ Sin modificar ■ Modificada

a) Tamaño de partícula 1. b) Tamaño de partícula 2. c) Tamaño de partícula 3.

La figura 5, muestra el comportamiento de la resistencia a la tracción en función del contenido de cascarilla de cacao, teniendo en cuenta si el material lignocelulósico empleado como relleno en la matriz polimérica fue modificado superficialmente. Este resultado es similar al de Tserki y colaboradores (2006) que reportan una disminución de la resistencia a la tracción en más del 30% al incorporar harina picea sin tratamiento en poliéster biodegradable Bionolle 3020, en cambio la harina tratada con anhídrido acético disminuye en menos del 20% la resistencia a la tracción en comparación al poliéster puro. Esto puede deberse a que el anhídrido acético tiene gran capacidad para reaccionar con los grupos hidroxilo de la cascarilla de cacao y por lo tanto se genera una mayor compatibilidad entre las cadenas de copolímeros y el residuo agroindustrial.

Al comparar entre sí los resultados a las dos proporciones de cascarilla de cacao, se aprecia que la menor proporción de cascarilla favorece mayor resistencia a la tracción, indicando mayor afinidad entre los dos materiales a esta proporción.

Para la proporción menor de cascarilla de cacao, se puede notar que en los tres tamaños de partícula, las muestras con cascarilla modificada presentan mayor resistencia a la tracción, ello indica que la modificación superficial del material hace que los grupos funcionales de la cascarilla modificada generen una mejor interacción con el PLA; sin embargo, en el tamaño de partícula mayor, el efecto de la modificación química es más notorio, señalando que para este material de área superficial menor, la incorporación de grupos funcionales acetilo, favorece más su interacción con el PLA.

En los materiales compuestos con la mayor proporción de cascarilla evaluada, la resistencia a la tracción de las muestras (Figura 5) presenta diferencias significativas entre las muestras sin o con modificación química, tanto al tamaño de partícula menor como al intermedio, siendo mayor cuando se emplea cascarilla

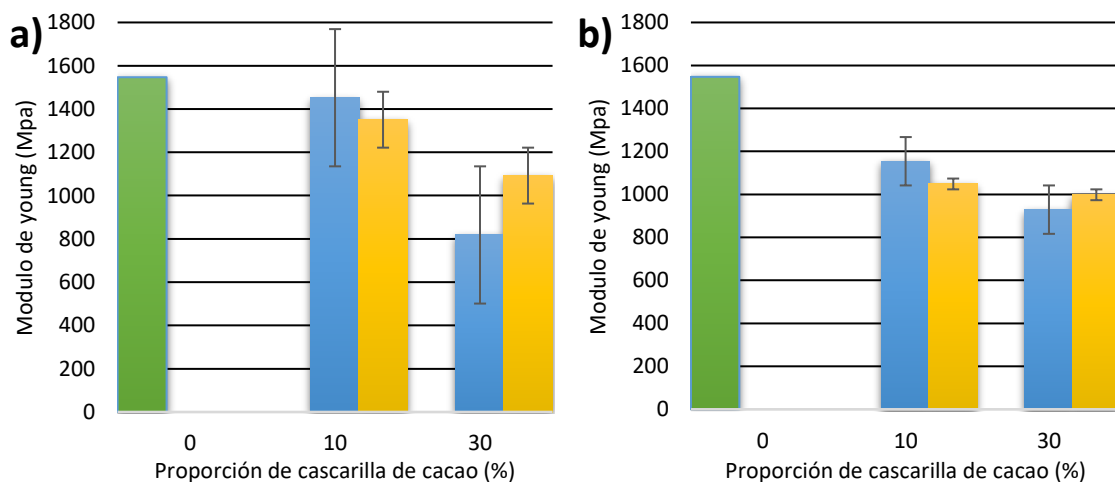
modificada, este comportamiento es similar en estos dos tamaños de partícula; sin embargo, para el tamaño mayor, se aprecia que la modificación química no tiene un efecto significativo sobre la resistencia a la tracción. Esto puede deberse a que no existe una adhesión interfacial adecuada entre la matriz polimérica que presenta un comportamiento hidrófobo y la cascarilla de cacao que presenta un comportamiento hidrofílico y por lo tanto se generan microespacios parcialmente separados que dificultan la transferencia de tensión para que interactúen y logren transferir la tensión de manera correcta (Yang, Kim, Son, & Park, 2004).

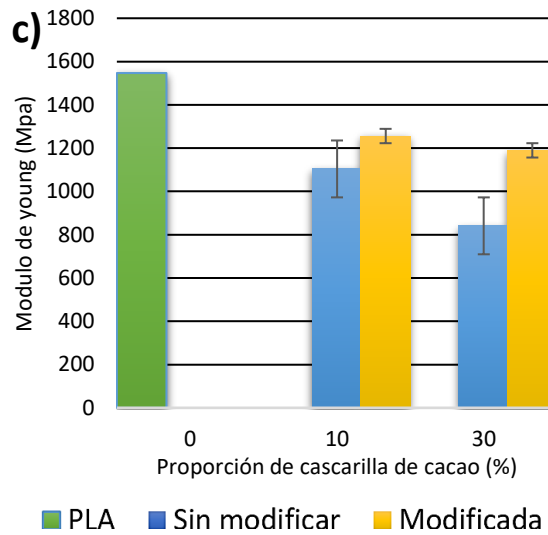
Cabe destacar que la mejora de la resistencia a la tracción en las muestras modificadas en comparación a las muestras sin modificación de la química superficial es mayor ya que en las muestras de: tamaño 1 (Figura 5-a) aumentan las muestras modificadas en un 11.21% y 29.79% en proporción de 10% y 30% de cascarilla, tamaño 2 (Figura 5-b) en un 7.68% y 22.68% en proporción de 10% y 30% de cascarilla y tamaño 3 (Figura 5-c) en un 25.42% y 1.90% en proporción de 10% y 30% de cascarilla. Por lo que es justificable el tratamiento de esterificación.

5.2.2. Módulo de Young

Con el fin de evaluar la rigidez de las muestras obtenidas, se estableció el módulo de Young de cada una de ellas (Regalado, Magaña, & Guzmán, 2015); en la medida en que el módulo de Young es más alta, indica una mayor rigidez del material. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos teniendo en cuenta la incorporación de cascarilla de cacao en la matriz polimérica de PLA, empleando distintos tamaños de partícula, proporción y modificación de la química superficial.

Figura 6. Módulo de Young de los materiales compuestos





a) tamaño de partícula 1 (). b) tamaño de partícula 2. c) tamaño de partícula 3

El comportamiento del módulo de Young en las probetas obtenidas con 30 % de material lignocelulósico modificado y no modificado, es similar al de Navia y colaboradores (2013), que reportan un aumento del módulo de Young en más del 12% al incorporar harina de yuca con tratamiento en la matriz de poliestireno, en comparación a la harina sin modificación; para las muestras de este trabajo, el incremento señalado no es significativo en el tamaño de partícula mayor e intermedio, pero al emplear el menor tamaño de partícula del material lignocelulósico, este incremento es más marcado conduciendo a una diferencia significativa entre la muestra con cascarilla modificada y sin modificar, que implica un incremento del 37,5 % al emplear la cascarilla modificada; este es un claro indicio de que la modificación química incrementa la interacción entre el PLA y el material lignocelulósico (Tserki et al., 2006).

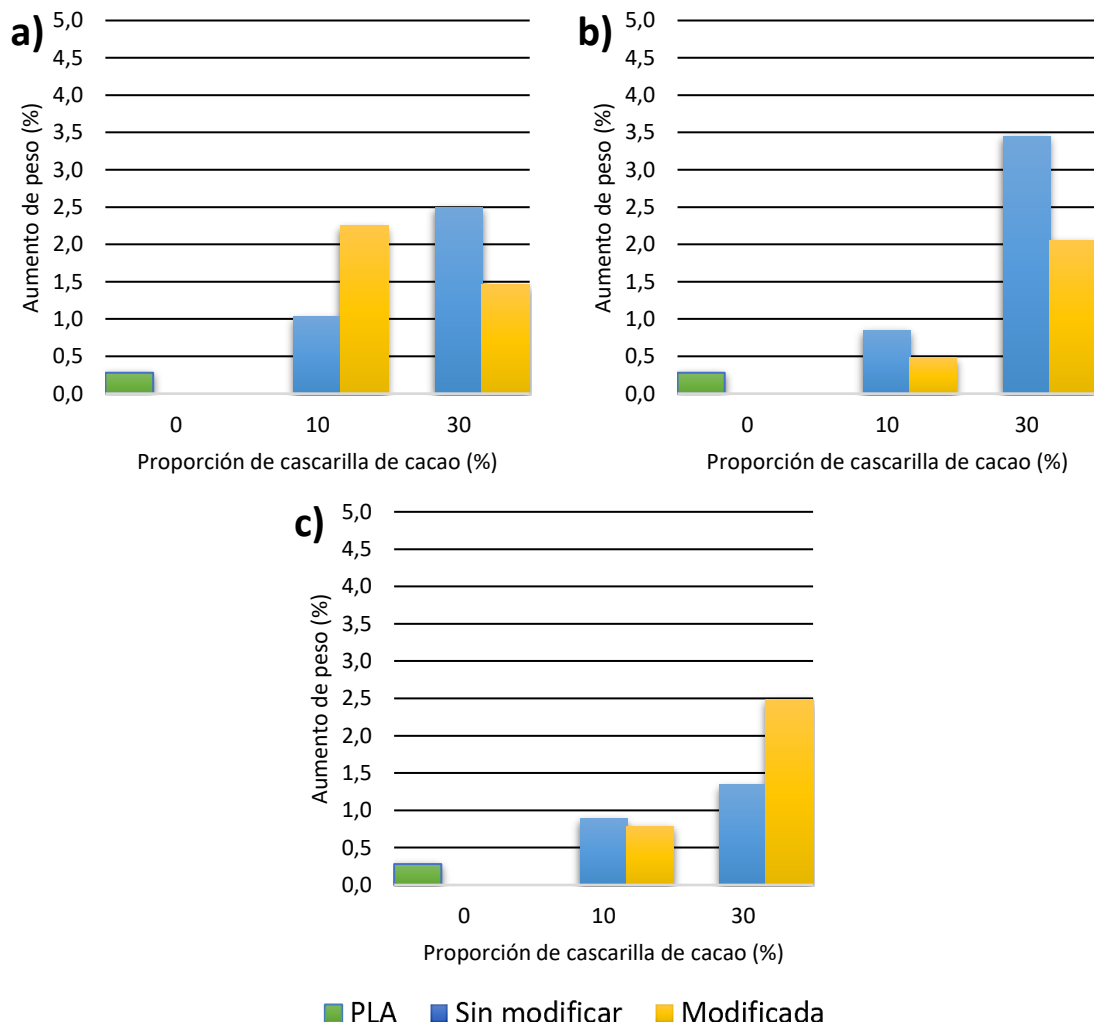
En la proporción menor de cascarilla de cacao (10%), se puede notar que en los tamaños de partícula bajo e intermedio los valores del módulo de Young de las muestras modificadas son inferiores a los de las muestras sin modificar. Esto puede deberse a que en estos tamaños de partícula hay mayor área superficial y ello dificulta la generación de microespacios que interfieren en la interacción con la matriz polimérica y por lo tanto la modificación química no es significativa. En cambio en el mayor tamaño de partícula la muestra modificada presenta mayor rigidez y por lo tanto la modificación química si tiene un efecto significativo ya que mejora la interacción con la matriz polimérica.

Al hacer la comparación entre los resultados a las dos proporciones de cascarilla de cacao, se evidencia que la menor proporción de cascarilla genera una mayor rigidez del material, indicando que la cascarilla a esta proporción tiene una mejor interacción con la matriz polimérica, presentando un módulo de Young más cercano al del PLA (Doh, Kang, & Lee, 2005).

5.3. Absorción de agua

La Figura 7 resume el aumento porcentual de peso de las diferentes muestras en los ensayos de absorción de agua.

Figura 7. Porcentaje de aumento de peso de los materiales compuestos



a) Tamaño de partícula 1 b) Tamaño de partícula 2 c) Tamaño de partícula 3

Se evidenció que la mayoría de las muestras que tienen una mayor carga de cascarilla de cacao sin modificar absorben más humedad en comparación a las muestras con proporción del 10%; ello se atribuye a la composición de la cascarilla que al ser un residuo lignocelulósico, se caracteriza por tener altos contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina (Silva, 2015), siendo propensa a absorber agua debido a la presencia de grupos polares en la celulosa, en particular grupos – OH,

que se asocian entre sí por puentes hidrógeno (Gutierrez & Del Rio, 2010), provocando hinchazón reversible e irreversible en las fibras de celulosa y dificultando la adhesión interfacial con materiales hidrofóbicos como el PLA (Mwaikambo et al., 2000). Así lo presenta en su estudio (Byoung-Ho lee, et al.), explicando que al agregar un mayor contenido de residuo de Kenaf se produce una mayor hinchazón y absorción de agua en comparación al PLA puro (Lee et al., 2009).

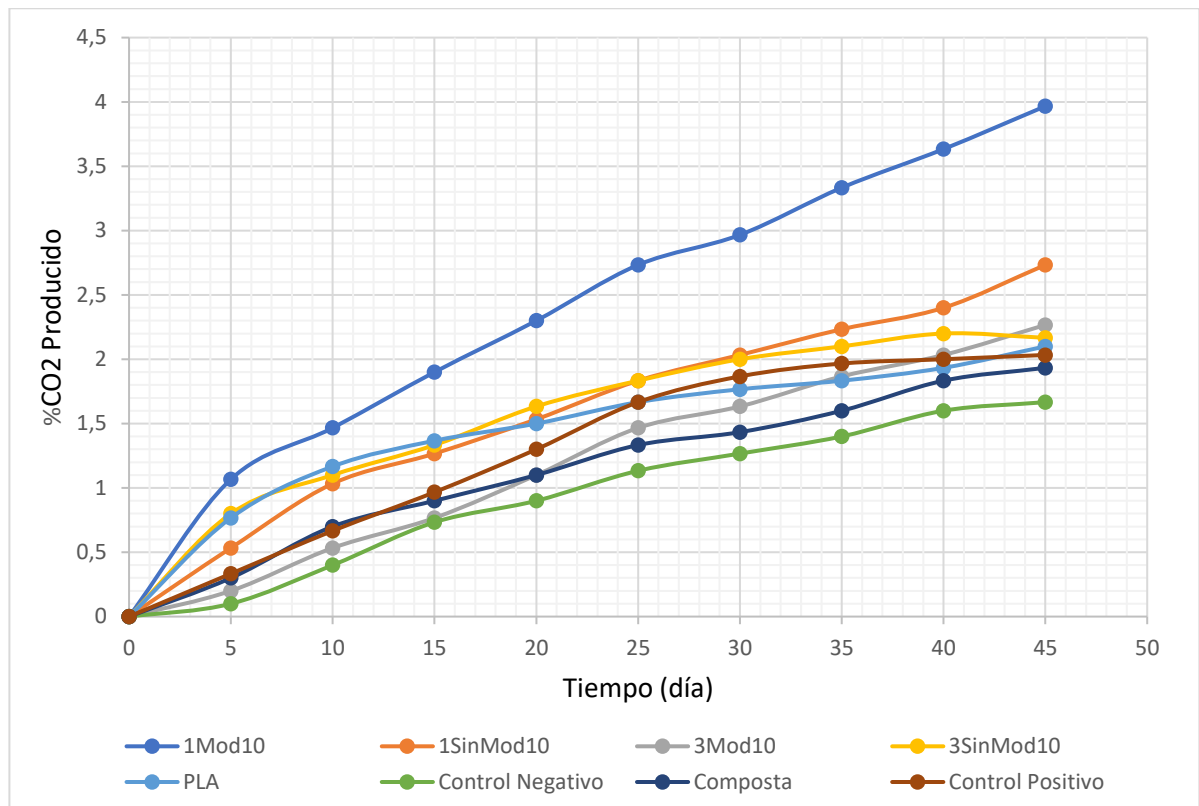
En las muestras con 30% de cascarilla de cacao modificada, con tamaño de partícula menor e intermedio, al tener un área superficial alta y al realizar la modificación química de la cascarilla de cacao con anhídrido acético, pudo ocurrir una mayor eliminación de la lignina, permitiendo una mejor adhesión con la matriz polimérica, y la disminución de la cantidad de microespacios, lo que dificulta el ingreso de agua en el material compuesto. Por el contrario, la muestra con 30% de cascarilla de cacao modificada, con mayor tamaño de partícula, presenta una mayor absorción debido a que su área superficial es menor lo que puede conducir a una menor interacción con el PLA, facilitando el ingreso de agua en el material.

En las muestras con 10% de cascarilla de cacao modificada, con tamaño de partícula mayor e intermedia, se presenta una baja absorción de agua debido a que al realizar la modificación química superficial de la cascarilla de cacao se mejora la interacción del residuo lignocelulósico con la matriz polimérica, lo que impide que se generen enlaces covalentes con los grupos hidroxilo (-OH) del agua. Por el contrario, la muestra con 10% de cascarilla de cacao modificada, con tamaño de partícula menor, presenta una mayor absorción de agua; Comportamiento que al ser comparado con las anteriores muestras analizadas y literatura no es el esperado; esto puede deberse a que esta prueba no se realizó por triplicado, lo que impidió establecer si este aumento relativo, se debe al error experimental del ensayo.

5.4. Biodegradabilidad

En la Figura 8 se muestra la evolución de la concentración de dióxido de carbono a lo largo del tiempo de degradación, generada por acción microbiana sobre los materiales compuestos de este trabajo que presentaron las mejores propiedades mecánicas (M-T1-10, M-T3-10, S-T1-10, S-T3-10); se incluyen también en esta figura, los resultados del control positivo (celulosa), del control negativo (pe) y del blanco (compost solo).

Figura 8. Porcentaje de CO₂ producido en las muestras compuestas



Todas las muestras al inicio de la prueba presentan un incremento notorio en la producción de CO₂, esto puede deberse a que el almidón está disponible en mayor cantidad y por lo tanto es más accesible para que la población microbiana lleve a cabo el ataque enzimático, pero en el transcurso de la prueba disminuye porque los recursos se van agotando (Ruiz, Montoya, & Paniagua, 2009).

Se puede observar que como se esperaba, el control negativo presenta menor producción de CO₂ en comparación a las demás muestras, sin embargo es muy cercana a la del compost (blanco); la menor degradación del control negativo es un indicativo del carácter no biodegradable del polietileno, que al ser un polímero sintético que no proviene de fuentes renovables, no puede ser utilizado como fuente de carbono por los microorganismos presentes en el compost (Ahumada & Gómez, 2009), de manera que la evolución de CO₂ que se presenta en estas muestras debe provenir de moléculas orgánicas presentes en el compost que son degradadas por los microorganismos.

En general todos los materiales compuestos, presentan mayor degradación en comparación al PLA puro de acuerdo con la concentración de CO₂ al cabo de 45 días, indicando que la incorporación de cascarilla de cacao al PLA, favorece su degradabilidad.

Al comparar la velocidad de degradación, se puede notar que la mayoría de las muestras presentan menor velocidad de degradación que el PLA al inicio del proceso, superando la velocidad de degradación del PLA a partir de los 25 días. Por su parte, el material compuesto (M-T1-10) con la cascarilla modificada de menor tamaño de partícula y a la menor proporción de cascarilla (10%), presentó la mayor velocidad de degradación al inicio del proceso, así como la mayor concentración final de CO₂ (4.0%), indicando que es el material de mayor biodegradabilidad; este comportamiento se puede deber al efecto de remoción de lignina causado por la modificación química y extracción con acetona, que se evidenció con el análisis FTIR; así los azúcares solubles presentes en la cascarilla de cacao (Merchan, Ballesteros, Jumenez, Medina, & Alvarez, 2009) pudieron quedar más expuestos al realizar la modificación química, lo que combinado con una mayor área superficial debido al menor tamaño de partícula, facilitó la acción de los microorganismos en la degradación.

Además, se puede observar que la muestra de material compuesto que menor porcentaje de producción de CO₂ presenta con un valor de 2.3% es la muestra de tamaño de partícula 3, con proporción del 10% modificada. Esto puede relacionarse, directamente con los resultados obtenidos en la prueba de tracción y absorción, ya que esta muestra es la que mayor esfuerzo de tracción presenta y una de las que menos aumento de peso tuvo al ser inmersa en agua; todo ello señala una mayor interacción entre el PLA y la cascarilla para este material compuesto, lo que deja menos microespacios entre la matriz y el relleno, disminuyendo el acceso de los microorganismos a los azúcares presentes en la cascarilla de cacao, generando en consecuencia menor cantidad de dióxido de carbono (Ruiz et al., 2009).

6. CONCLUSIONES

El análisis FTIR demostró que:

Al realizar el tratamiento químico de cascarilla de cacao con anhídrido acético, hubo acetilación de los grupos hidroxilo, de manera que disminuyó la intensidad de los grupos hidroxilo e incrementó la intensidad de los grupos acetilo, en comparación a la cascarilla de cacao original.

La combinación del tratamiento químico de la cascarilla de cacao con anhídrido acético, y la posterior extracción con acetona, logró remover parte de la lignina presente, ocasionando una disminución de la intensidad de la señal de los grupos que componen el anillo aromático de la lignina.

Las pruebas mecánicas demostraron que:

Tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young de los biocompuestos obtenidos son inferiores a los del PLA puro; estas propiedades presentan mayor similitud a las del PLA en las muestras con menor proporción de cascarilla de cacao.

Cuando se utiliza la menor proporción de cascarilla de cacao en los materiales compuestos, la resistencia a la tracción se favorece al incorporar cascarilla de cacao modificada; así, la mayor resistencia a la tracción entre los materiales compuestos obtenidos fue de 32,609 MPa con el material en que se incorporó al PLA la menor proporción de cascarilla de cacao modificada, con el mayor tamaño de partícula.

Cuando se utiliza el tamaño de partícula bajo e intermedio, con una menor proporción de cascarilla de cacao, no se observa una diferencia significativa en las propiedades mecánicas de los biocompuestos obtenidos con cascarilla modificada o sin modificar; sin embargo, con el tamaño de partícula mayor se tiene un efecto notable en la resistencia a la tracción, obteniendo una mejora en esta propiedad cuando la cascarilla de cacao es modificada químicamente. Contrario al comportamiento que se tiene cuando es mayor la proporción de la cascarilla de cacao en la matriz polimérica.

El mayor módulo de Young entre los materiales compuestos obtenidos fue de 1452,177 Mpa con el material en que se incorporó al PLA la menor proporción de cascarilla de cacao sin modificar, con el menor tamaño de partícula.

La absorción de agua demostró que:

Cuando el contenido de residuo lignocelulósico es alto en la matriz polimérica, la absorción de agua es mayor debido a la naturaleza de la cascarilla de cacao ya que es un material hidrófilo al poseer una alta cantidad de celulosa en su estructura, la cual permite enlaces covalentes con los grupos (-OH) del agua.

Se observó que es irrelevante realizar la modificación química de la cascarilla de cacao, ya que estadísticamente no se notó un cambio significativo entre el aumento de peso de las muestras tratadas y no tratadas. Al igual que realizar cambios en la proporción de la cascarilla de cacao en la matriz polimérica se obtuvieron resultados de aumento de peso muy similares entre sí.

La prueba de biodegradabilidad demostró que:

Al finalizar esta prueba los materiales compuestos por cascarilla de cacao y PLA presentan una mayor degradación en comparación al biopolímero puro.

El biocompuesto en que se incorporó cascarilla de cacao modificada, a la menor proporción y al menor tamaño de partícula, tiene la mayor degradabilidad, debido a una posible extracción de la lignina como lo confirma el espectro infrarrojo. Por lo cual la mayor concentración final de CO₂ la obtuvo la muestra M-T1-10 con un valor de 4%.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda caracterizar la cascarilla de cacao original y modificada, mediante determinación de sus contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa, a fin de analizar la influencia de estos componentes en el comportamiento de los materiales compuestos.

Como se pudo evidenciar en el estudio presentado, la cascarilla de cacao no mejoró las propiedades mecánicas del PLA puro, sin embargo, tomando como base estudios ya realizados con otros residuos agroindustriales, se recomienda el uso de un compatibilizador que ayude a mejorar la interacción entre la cascarilla y el PLA; el compatibilizador suele ser un copolímero de injerto de una matriz polimérica, como por ejemplo el anhídrido maleico (Tserki et al., 2006). Otra alternativa consiste en estudiar las condiciones de extracción de grasa con acetona, para establecer si una extracción parcial de la grasa puede conducir a un contenido adecuado de este componente, que ayude a disminuir la hidrofiliidad de la cascarilla.

Se recomienda realizar la prueba de absorción de agua por triplicado, con el fin de hacer un análisis ANOVA de los resultados y poder mejorar la comparación entre muestras.

Se sugiere estudiar la adhesión interfacial existente entre la cascarilla y el PLA, en los diferentes biocompuestos obtenidos, a través de microscopía electrónica de barrido (Tserki et al., 2006), y analizar su comportamiento termogravimétrico para estudiar su estabilidad térmica (Tserki et al., 2006).

En trabajos futuros es recomendable llevar a cabo un estudio del efecto de la temperatura y velocidad de calentamiento de extrusión sobre las características de los materiales compuestos obtenidos a partir de mezclas entre PLA y cascarilla de cacao.

Se recomienda implementar un sistema de alimentación de sólidos en la extrusora de laboratorio diseñada, con el fin de garantizar una tasa de alimentación constante.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Acoplasticos. (2017). *Plasticos en Colombia*. Retrieved from <http://www.acoplasticos.org/AFshjuraaF47lfjbOSTNKYs4831gepsfiq57DRCFws38164LXIEMF14h2nkr/pec/pec18.pdf>
- Ahumada, M., & Gómez, R. (2009). *Evaluación y selección de bacterias degradadoras de fenol por respirometria*.
- Baena, L. M., & Garcia, N. A. (2012). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DIETARÍA A PARTIR DE CASCARILLA DE LAS SEMILLAS TOSTADAS DE Theobroma cacao L. DE UNA INDUSTRIA CHOCOLATERA COLOMBIANA*.
- Brody, A., Strupinsky, E., & Kline, L. (2001). *Active Packaging for Food Applications*. Technomic Publishing Inc.
- Cáceres, S. (2016). Revista de logística. *Tendencias y Retos de La Industria Del Empaque*.
- Castillo, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulosicos. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 13(4), 140–150.
- Castillo, F. (2010). Reprovechamiento integral de residuos agroindustriales: cascara y pulpa de cacao para la producción de pectinas. *Revista Latinoamericana El Ambiente y Las Ciencias*, 1(2), 45–66.
- Cresente, O., Acosta, M., Guevara, M., & Estaba, A. (2000). Aprovechamiento de los desechos de cacao (*Theobroma cacao* L.). *Saber*, 11(2), 28–30.
- Devis, A., & Gallur, M. (2013). Packaging. *Bioplásticos: Últimas Tendencias En El Envase Alimentario*.
- Doh, G.-H., Kang, I.-A., & Lee, S.-Y. (2005). Mechanical properties and creep behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). *Composites Structures*, 68(2), 225–233.
- Fedecacao. (2010). Federación Nacional de Cacaoteros. Retrieved from <http://www.fedecacao.com.co/portal/index.php/es/2015-04-23-20-00-31/investigacion>
- Fedecacao. (2018). En 2017 Colombia alcanzó nuevo récord en producción de cacao. *FEDERACIÓN NACIONAL DE CACAOTEROS*.
- Fiore, V., Botta, L., Scaffaro, R., Valenza, A., & Pirrotta, A. (2014). PLA based biocomposites reinforced with Arundo donax fillers. *Composites Science and Technology*, 105, 110–117.
- Gerrero, J. ., Trejo, M., Moreno, J., Lira, A. ., & Pascual, S. (2016). EXTRACCIÓN DE FIBRA DE LOS DESECHOS AGROINDUSTRIALES DE CACAHUATE, PARA SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE ALIMENTOS. *Investigación y Desarrollo En Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 1(2), 806–812.
- Gómez, J. G. (2016). *DIAGNÓSTICO DEL IMPACTO DEL PLÁSTICO - BOTELLAS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE: UN ESTADO DEL ARTE*. UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS. Retrieved from <https://repository.usta.edu.co/bitstream/handle/11634/10047/Gomez2016.pdf?sequence=1>
- Gómez, N. A. (2015). *Aprovechamiento del subproducto lignocelulosico raquis*,

procedente de la extracción de aceite de palma para la producción de bioetanol.

- Gutierrez, A., & Del Rio, J. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulosicos de interes industrial y analisis estructural de sus ligninas.*
- Hincapie, G., Soto, A., & López, D. (2016). Pre-tratamiento ácido y básico de bagazo de caña y de compuestos modelo para la producción de bio-acetie via licuefacción hidrotérmica. *Energetica.*
- Icontec. (2007). Método de ensayo para determinar las propiedades de tensión en plásticos. *NORMA TÉCNICA COLOMBIANA.*
- Kumar, R., Sompal, E., & Singh, O. (2008). Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35(5), 377–391.
- Lee, B.-H., Kim, H.-S., Lee, S., & Kim, H.-J. (2009). Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. *Composites Science and Technology*, 69(15–16), 2573–2579.
- Manshor, M. R., Anuar, H., Nur Aimi, M. N., Ahmad Fitrie, M. I., Wan Nazri, W. B., Sapuan, S. M., ... Wahit, M. U. (2014). Mechanical, thermal and morphological properties of durian skin fibre reinforced PLA biocomposites. *Material & Desing*, 59, 279–286.
- Martinez, M. C. (2017). *la problematica de la cultura del empaque: del siseño centrado en el consumo, al diseño centrado en la función ambiental.*
- Merchan, J., Ballesteros, D., Jumenez, I., Medina, J., & Alvarez, O. (2009). Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1(1), 39–44.
- Mwaikambo, L., Martuscelli, E., & Avella, M. (2000). Kapok/cotton fabric-polypropylene composites. *Polymer Testing*, 19(8), 905.918.
- Navia, D., Villada, S., & Ayala, A. (2013). Evaluación mecanica de bioplasticos semirrigidos elaborados con harina de yuca. *Biotecnologia En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2, 77–84.
- Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J.-F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1317–1324.
- Opitz, T. S. (2017). *EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN CON MICROPLÁSTICO, EN EL BALANCE ENERGÉTICO DEL RECURSO PESQUERO Choromytilus chorus.*
- Regalado, C., Magaña, F., & Guzmán, C. (2015). Diseño de la formulación de Empaque flexible y comestible a base de aislado proteico de suero. *Redalyc.*
- Rivas, M., Zamudio, P., & Bello, L. (2009). Efecto del gadro de acetilación en las características morfologicas y fiscoquimicas del almidon de platano. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, 8(3), 291–297.
- Robertson, G. L. (2009). *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide.*
- Rojo, F. (2011). Tablas de espectroscopia infrarroja. *UNAM.*
- Ruiz, G., Montoya, C., & Paniagua, M. (2009). Degradabilidad de un polimero de almidón de yuca. *EIA*, 12, 67–78.
- Sarria, R. A., & Gallo, J. A. (2016). La gran problematica ambiental de los residuos

- plásticos: Microplásticos. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 8, 21–27. Retrieved from <http://www.fedecacao.com.co/portall/index.php/es/2015-04-23-20-00-31/investigacion>
- Serna, L., Rodríguez, A., & Albán, F. (2003). Acido polilactico (PLA): Propiedades y aplicaciones. *Ingeniería y Competitividad*, 5(1), 17–22.
- Sierra, D. C. (2016). *EL CACAO COMO PRODUCTO LIDER EN LA SUSTITUCION DE CULTIVOS ILICITOS EN EL PROCESO DE POSCONFLICTO*.
- Silva, V. (2015). *aprovechamiento de residuos lignocelulosicos para la producción de biocombustibles y bioproductos*.
- Tejada, R. E. (2015). *OBTENCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO POR FERMENTACIÓN DE ALMIDÓN DE ÑAME ESPINO MEDIANTE EL Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus Y EL Streptococcus thermophilus PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO POLILÁCTICO*.
- Tserki, V., Matzinos, P., Kokkou, S., & Panayiotou, C. (2005). Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(7), 965–974.
- Tserki, V., Matzinos, P., & Panayiotou, C. (2006). Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1231–1238.
- Valle, A. (2017). Fierros Industrial. *EL CONSUMO PER CÁPITA DEL PLÁSTICO EN COLOMBIA ES DE 24 KILOS AL AÑO*. Retrieved from <https://fierrosindustrial.com/noticias/la-industria-esta-avanzando-en-empaque-envases-ecoamigables-presidente-acoplásticos/>
- Vargas, A. (1995). *Estadística descriptiva e inferencial*.
- Yang, H.-S., Kim, H.-J., Son, J., & Park, H.-J. (2004). Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. *Composites Structures*, 63(3–4), 305–312.
- Yufang, T., Yongde, Z., Tao, H., Quiang, Z., & Peng, Y. (2016). Preparation of lignin sulfonate-based mesoporous materials for adsorbing malachite green from aqueous solution. *Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2900–2910.

ANEXO 1

A continuación, se muestran los valores de probabilidad del análisis ANOVA realizado a los datos obtenidos de la resistencia a la tracción y el módulo de Young.

Figura 1.1. Valores P del análisis Anova a las muestras obtenidas con cascarilla modificada y sin modificar.

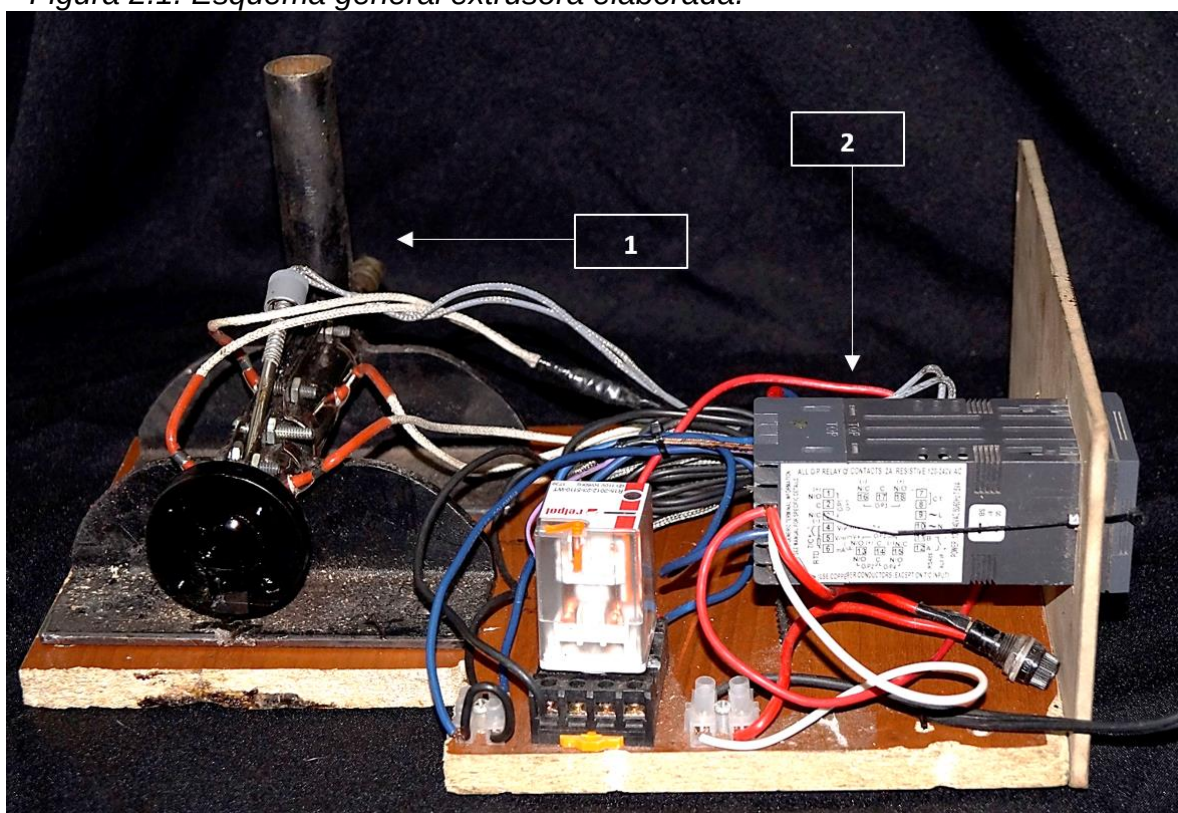
	Resistencia a la tracción	Módulo de Young
Muestra	Valor P	Valor P
T1-10	0,0101	0,6780
T1-30	0,0001	0,0059
T2-10	0,0068	0,0659
T2-30	0,0001	0,2118
T3-10	0,0000	0,1821
T3-30	0,9915	0,1136

ANEXO 2

Extrusora elaborada

En la Figura 2.1 se muestra el montaje del equipo usado para la elaboración de las probetas del material compuesto por PLA – cascavilla de cacao, ésta consiste de una extrusora (1) y un sistema eléctrico para realizar el control de temperatura el cual se compone por una termocupla y un controlador de temperatura (2).

Figura 2.1. Esquema general extrusora elaborada.



Numeración	Descripción
1	Extrusora
2	Controlador de temperatura

A continuación , la figura 2.2. muestra un esquema mas especifico de los elementos que componen la extrusora , para lograr un material lo más homogéneo posible mediante la presión generada por el tornillo y la temperatura proporcionada por las resistencias.

Figura 2.2. Esquema específico extrusora elaborada.

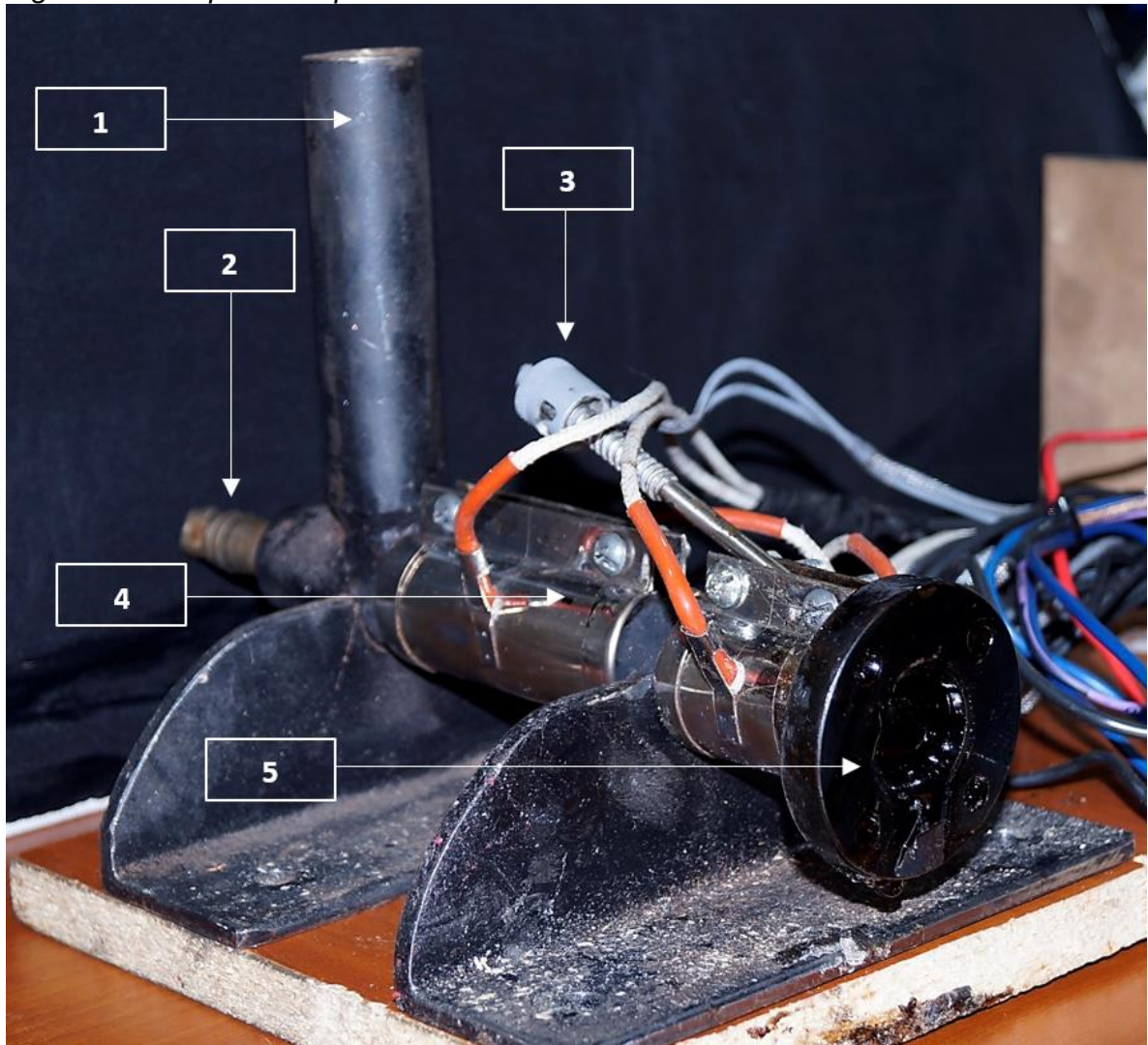


Tabla 2.1. elementos de equipo de extrusión

Numeración	Descripción
1	Alimentación mezcla PLA – cascarilla de cacao
2	Tornillo acoplable a torno
3	Termocupla

4	Resistencias
5	Salida de material compuesto

Tabla 2.2. parámetros de equipo de extrusión

Diámetro de tornillo	28 mm
Relación L/D	6,5
Temperatura zona de calentamiento	220°C